日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

EP04/9253

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 9 月 1 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 2 8 7 7 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 2 8 7 7 2]

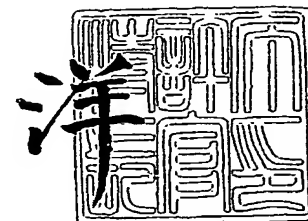
出 願 人
Applicant(s): 株式会社エヌエムビー
 コンストラクション リサーチ アンド テクノロジー ゲ
 ーエムペーハー

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 9 月 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 2144NM
【提出日】 平成15年 9月19日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C04B 22/14
C04B 22/12

【発明者】
【住所又は居所】 スイス国 シーエイチー 8 9 6 2 ベルクディーティコン、ホネ
レツホフ 6
【氏名】 テルエ・アンゲルスカール

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県茅ヶ崎市萩園 2 7 2 2 株式会社エヌエムビー中央研究
所内
【氏名】 岩田 雷太

【特許出願人】
【識別番号】 398012786
【氏名又は名称】 株式会社エヌエムビー

【特許出願人】
【住所又は居所】 ドイツ連邦共和国 デー 8 3 3 0 8 トロストベルク、ドクト
ルーアルベルトーフランクーシュトラッセ 3 2
【氏名又は名称】 コンストラクション リサーチ アンド テクノロジー ゲーエ
ムベーパー

【代理人】
【識別番号】 100102842
【弁理士】
【氏名又は名称】 葛和 清司

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 058997
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

硫酸アルミニウムとフッ化水素酸との反応で得られるフッ化物含有水溶性アルミニウム塩、水酸化アルミニウム、および水酸化リチウム、炭酸リチウム、硫酸リチウムからなる群から選択される 1 種または 2 種以上のリチウム塩を配合してなる、液状急結剤。

【請求項 2】

全アルカリが 1 % 未満である、請求項 1 に記載の液状急結剤。

【請求項 3】

液状急結剤全体に対し、硫酸アルミニウムを 15 ~ 35 質量%、フッ化水素酸を 1 ~ 5 質量%、水酸化アルミニウムを 15 質量% 以下、および水酸化リチウム、炭酸リチウム、硫酸リチウムからなる群から選択される 1 種または 2 種以上のリチウム塩を 3 ~ 25 質量% 用いることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の液状急結剤。

【請求項 4】

液状急結剤中の Al_2O_3 モル数 (A) と SO_3 モル数 (S) との比 A/S が、0.35 ~ 1.0 である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の液状急結剤。

【請求項 5】

SO_3 の供給源が、硫酸、硫酸アルミニウム、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウムからなる群から選択される 1 種または 2 種以上の硫酸化合物である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の液状急結剤。

【請求項 6】

$C_1 \sim C_{10}$ の有機モノ、ジカルボン酸ならびにそれらの金属塩からなる群から選択される 1 種または 2 種以上を配合してなる、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の液状急結剤。

【請求項 7】

アルカノールアミン、アルキレンジアミン、トリアミンからなる群から選択される 1 種または 2 種以上を配合してなる、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の液状急結剤。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の液状急結剤の乾式又は湿式吹付け工法に適用する吹付けモルタル又はコンクリートへの使用。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の液状急結剤を輸送管、散水ノズルまたは吹付けノズル内で、モルタル又はコンクリートなどのセメント組成物に急結剤供給装置を用いて直接混合物に添加するか、または配合水に添加するようにした、乾式又は湿式吹付け工法。

【請求項 10】

ポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤及び/又は凝結遅延剤を添加した、吹付け工法に適用するベースモルタル又はコンクリートに、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の液状急結剤を添加することを特徴とする、乾式又は湿式吹付け工法。

【請求項 11】

硫酸アルミニウムとフッ化水素酸との反応で得られるフッ化物含有水溶性アルミニウム塩、水酸化アルミニウム、および水酸化リチウム、炭酸リチウム、硫酸リチウムからなる群から選択される 1 種または 2 種以上のリチウム塩を配合し、液状急結剤中の Al_2O_3 モル数 (A) と SO_3 モル数 (S) との比 A/S が、0.35 ~ 1.0 である、液状急結剤。

【請求項 12】

全アルカリが 1 % 未満である、請求項 11 に記載の液状急結剤。

【請求項 13】

液状急結剤全体に対し、硫酸アルミニウムを 15 ~ 35 質量%、フッ化水素酸を 1 ~ 5 質量%、水酸化アルミニウムを 15 質量% 以下、および水酸化リチウム、炭酸リチウム、硫酸リチウムからなる群から選択される 1 種または 2 種以上のリチウム塩を 3 ~ 25 質量% 用いることを特徴とする、請求項 11 または 12 に記載の液状急結剤。

【請求項 14】

SO₃ の供給源が、硫酸、硫酸アルミニウム、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウムからなる群から選択される 1 種または 2 種以上の硫酸化合物である、請求項 11～13 のいずれかに記載の液状急結剤。

【請求項 15】

C₁～C₁₀ の有機モノ、ジカルボン酸ならびにそれらの金属塩からなる群から選択される 1 種または 2 種以上を配合してなる、請求項 11～14 のいずれかに記載の液状急結剤

。

【請求項 16】

アルカノールアミン、アルキレンジアミン、トリアミンからなる群から選択される 1 種または 2 種以上を配合してなる、請求項 11～15 のいずれかに記載の液状急結剤。

【請求項 17】

請求項 11～16 のいずれかに記載の液状急結剤の乾式又は湿式吹付け工法に適用する吹付けモルタル又はコンクリートへの使用。

【請求項 18】

請求項 11～16 のいずれかに記載の液状急結剤を輸送管、散水ノズルまたは吹付けノズル内で、モルタル又はコンクリートなどのセメント組成物に急結剤供給装置を用いて直接混合物に添加するか、または配合水に添加するようにした、乾式又は湿式吹付け工法。

【請求項 19】

ポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤及び／又は凝結遅延剤を添加した、吹付け工法に適用するベースモルタル又はコンクリートに、請求項 11～16 のいずれかに記載の液状急結剤を添加することを特徴とする、乾式又は湿式吹付け工法。

【書類名】明細書

【発明の名称】液状急結剤

【技術分野】

【0001】

本発明は、液状急結剤に関する。詳しくは、本発明は、急結性に優れ、かつ、低温時の貯蔵安定性及びアルカリ骨材反応の抑制作用に優れた液状急結剤に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、法面やトンネル掘削など、露出した地山の崩落を防止するために、急結剤をモルタルやコンクリートなどのセメント組成物に混合した急結性モルタルやコンクリートを吹付け面に吹き付け施工する吹付け工法が用いられている。一般的に急結剤としては、アルミン酸、ケイ酸、炭酸等のアルカリ金属塩（ナトリウム及びカリウム）が多用されている。これらの化合物は、高いアルカリ性を有しているため、吹付け作業での環境上、人体への悪影響が強く、例えば、皮膚を腐食し、眼炎又は角膜腐食を引き起こし視力を損なう危険性がある。

【0003】

さらに、ナトリウム及びカリウムのアルカリ金属を含有するアルカリ性の急結剤は、これらに起因してコンクリート中の骨材とアルカリ骨材反応を誘発する危険性があるために、コンクリートの耐久性上、好ましいものではない。

また、吹付けコンクリートは、一般的に単位セメント量が多いためセメントから導入されるアルカリ量（ナトリウム及びカリウム）が大きく、かつ、細骨材率も大きいため、アルカリ骨材反応を発生させる可能性が高く、吹付けコンクリートに反応性骨材を使用した場合には、硬化後のコンクリートにひび割れを生じさせ、耐久性が損なわれる恐れがあった。この対策として、アルカリ骨材反応に無害な骨材を使用したり、低アルカリ型セメントが使用されてはいるが、完全に防止することが困難であった。

【0004】

このような現況において、硫酸アルミニウム、水酸化アルミニウム及びアルミニウムのフッ化物を成分とする酸性の液状急結剤が提案されている。

例えば、フッ化アルミニウム、アルミニウムのフッ化水素酸を成分とするアルミニウムの酸性又は塩基性溶液、ケイ酸リチウム、アルミン酸リチウムよりなるコンクリート急結剤が提案されている（例えば、特許文献1参照）。また、アルミニウムの硝酸塩、硫酸塩、グリコール酸塩、乳酸塩などと、錯体形成剤、腐食防止剤よりなるアルカリ及び塩化物を含まない促進剤が提案されている（例えば、特許文献2参照）。

さらに、水溶性フッ化物を含有するアルミニウム塩、硫酸塩を含み、アルカリ金属及び塩化物を含まない促進剤が提案されている（例えば、特許文献3参照）。また、アルミニウム、イオウ、ナトリウム、及びフッ素を含有する液状急結剤が提案されている（例えば、特許文献4参照）。また、水酸化アルミニウムや酸化アルミニウムとフッ化水素酸との反応で得られるフッ化物含有水溶性アルミニウム塩、硫酸アルミニウムや塩基性硫酸アルミニウム等の硫酸塩含有水溶性アルミニウム塩からなり、アルカリ金属及び塩化物を含まない促進剤が提案されている（例えば、特許文献5参照）。

【0005】

しかし、前記の技術では未だ十分な急結性を有する液状急結剤が得られていない。本発明者は、アルカリ金属がコンクリートの初期強度発現性を向上するという効果に着目し、特願2003-62114に、硫酸アルミニウム、アルカノールアミン、アルキレンジアミン、フッ化水素酸、及び水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウムなどのアルカリ金属塩を全アルカリで1～8.5%含有する液状急結剤を提案した。しかし、この液状急結剤は、急結性と初期強度発現性は優れるものの低温下での溶液安定性に問題があった。

【特許文献1】特開2001-130935号公報

【特許文献2】特開2001-180994号公報

【特許文献3】特開2002-29801号公報

【特許文献4】特開2002-47048号公報

【特許文献5】特開2002-80250号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従って、本発明は、急結性に優れ、かつ、低温時の貯蔵安定性及びアルカリ骨材反応の抑制作用に優れた液状急結剤を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、特定のリチウム塩を使用することにより、これらの課題をすべて解決できるとの知見を得て、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、硫酸アルミニウムとフッ化水素酸との反応で得られるフッ化物含有水溶性アルミニウム塩、水酸化アルミニウム、および水酸化リチウム、炭酸リチウム、硫酸リチウムからなる群から選択される1種または2種以上のリチウム塩を配合してなる、液状急結剤に関する。

また、本発明は、全アルカリが1%未満である、前記液状急結剤に関する。

【0008】

さらに、本発明は、液状急結剤全体に対し、硫酸アルミニウムを15~35質量%、フッ化水素酸を1~5質量%、水酸化アルミニウムを15質量%以下、および水酸化リチウム、炭酸リチウム、硫酸リチウムからなる群から選択される1種または2種以上のリチウム塩を3~25質量%用いることを特徴とする、前記液状急結剤に関する。

【0009】

また、本発明は、液状急結剤中の Al_2O_3 モル数(A)と SO_3 モル数(S)との比 A/S が、0.35~1.0である、前記液状急結剤に関する。

さらに、本発明は、 SO_3 の供給源が、硫酸、硫酸アルミニウム、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウムからなる群から選択される1種または2種以上の硫酸化合物である、前記液状急結剤に関する。

【0010】

また、本発明は、 $C_1 \sim C_{10}$ の有機モノ、ジカルボン酸ならびにそれらの金属塩からなる群から選択される1種または2種以上を配合してなる、前記液状急結剤に関する。

さらに、本発明は、アルカノールアミン、アルキレンジアミン、トリアミンからなる群から選択される1種または2種以上を配合してなる、前記液状急結剤に関する。

【0011】

また、本発明は、前記液状急結剤の乾式又は湿式吹付け工法に適用する吹付けモルタル又はコンクリートへの使用に関する。

【0012】

さらに、本発明は、前記液状急結剤を輸送管、散水ノズルまたは吹付けノズル内で、モルタル又はコンクリートなどのセメント組成物に急結剤供給装置を用いて直接混合物に添加するか、または配合水に添加するようにした、乾式又は湿式吹付け工法に関する。

【0013】

また、本発明は、ポリカルボン酸系の高性能AE減水剤及び/又は凝結遅延剤を添加した、吹付け工法に適用するベースモルタル又はコンクリートに、前記液状急結剤を添加することを特徴とする、乾式又は湿式吹付け工法に関する。

【発明の効果】

【0014】

本発明の液状急結剤は、特定のリチウム塩を用いることで、急結剤の全アルカリの量を減らすことが可能となり、低温時での結晶析出がなく、低温貯蔵安定性に優れるものである。

上述のように全アルカリの量を減らすことが可能となることで、吹き付け作業等での環境上、人体への影響が少なく、またアルカリ骨材反応の抑制作用を有するものである。

【0015】

本発明の急結剤は、フッ化水素酸を含むフッ化物含有水溶性アルミニウム塩を用いるため、初期の急結性が高すぎることなく、良好な吹付け施工性を有し、そのためにコンクリート吹き付け時の剥落を防止することができ、コンクリートを厚付けすることが可能となる。

また、前記フッ化物含有水溶性アルミニウム塩を硫酸アルミニウムに対し、フッ化水素酸を添加して得るものであり、従来より製造上の危険性の低い、安全なものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明は、硫酸アルミニウムとフッ化水素酸との反応で得られるフッ化物含有水溶性アルミニウム塩、水酸化アルミニウム、及び水酸化リチウム、炭酸リチウム、硫酸リチウムから選ばれる1種以上のリチウム塩を配合してなる全アルカリが1%未満、好ましくは0.5%以下の液状急結剤である。本発明における全アルカリ(%)とは、 $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = \text{酸化ナトリウム}(\text{Na}_2\text{O}) + 0.658 \text{ 酸化カリウム}(\text{K}_2\text{O})$ である。液状急結剤中の全アルカリが1%を超えると、低温時の溶液安定性が低下して結晶が析出するために好ましくなく、また、アルカリ骨材反応に対しても好ましいものではない。

【0017】

本発明に使用する硫酸アルミニウムとしては、促進剤として一般的に使用される硫酸アルミニウムであればよく、それは完全あるいは部分的に水和されていてもよい。一般的なグレードは、17%硫酸アルミニウム($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14.3\text{H}_2\text{O}$) (その中の酸化アルミニウムの割合のためそう呼ばれる)であり、他のグレード品を使用する場合、その適量はこれを基に容易に計算できる。また、硫酸アルミニウムは、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ として、液状急結剤全体の15~35質量%の割合で配合するのがよい。

【0018】

また、本発明に使用するフッ化水素酸は、一般的に約40~55質量%のHF水溶液として使用される。また、硫酸アルミニウムと反応させるフッ化水素酸(HFとして)の割合は、液状急結剤全体の1~5質量%となる量が好ましい。

【0019】

本発明においては、硫酸アルミニウムとフッ化水素酸との反応で得られるフッ化物含有水溶性アルミニウム塩を使用するが、硫酸アルミニウム15~35質量%に対してフッ化水素酸1~5質量%を反応させるのがよく、このものは、長期低温下における溶液安定性が良好である。

上記フッ化物含有水溶性アルミニウム塩は、硫酸アルミニウムに対し、フッ化水素酸を添加して得られるものであり、従来のフッ化水素酸溶液にアルミニウム化合物を添加するのとは異なり、製造上の危険性の低い安全なものである。

【0020】

本発明に使用する水酸化アルミニウムとしては、一般的に促進剤に使用されるアモルファス水酸化アルミニウムであり、好ましくは液状急結剤中の15質量%までの割合で配合するのがよい。安価な結晶質水酸化アルミニウムを使用することもできるが、このものは溶解性が低いために低温下における溶液安定性を不安定にし、アモルファスと同程度の性能を与えることができない。

【0021】

本発明に使用するリチウム塩は、水酸化リチウム、炭酸リチウム、硫酸リチウムのいずれでもよく、これらの1種以上を組合せてもよい。リチウム塩の好ましい割合は、液状急結剤全体の3~25質量%である。

リチウムイオンの液状急結剤中への配合量は、アルカリ骨材反応を抑制するためにモルタル又はコンクリートから導入される Na_2O 当量に対してモル比 Li/Na が0.6以

上となるように配合するのが好ましく、また、液状急結剤の実使用においては、モルタル又はコンクリート中のセメント質量に対して、0.01～1.0%の範囲となるように液状急結剤に配合するのが好ましい。

【0022】

本発明の液状急結剤は、 Al_2O_3 モル数 (A) と SO_3 モル数 (S) との比が A/S で 0.35～1.0 であり、好ましくは 0.35～0.55 であり、 A/S がこの範囲内にあると優れた初期強度発現性を発揮する。また、本発明の液状急結剤は、 A/S を制御するための SO_3 の供給源として硫酸、硫酸アルミニウム、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウムなどの硫酸化合物を用いることができ、また、硫酸ナトリウム、硫酸カリウムの場合は、全アルカリが 1% 未満となる量で使用する事ができる。硫酸化合物の好ましい割合は、液状急結剤全体の 5～35 質量% である。

【0023】

本発明の液状急結剤は、コンクリートの初期強度を改善する目的で $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ の有機モノ、ジカルボン酸ならびにそれらの金属塩の 1 種以上を配合してもよい。 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ の有機モノおよびジカルボン酸ならびにそれらの金属塩としては、ギ酸、シュウ酸及びグリコール酸並びにその金属塩が好ましく、酢酸、プロピオン酸、コハク酸、クエン酸及び酒石酸などの他の酸も使用することができる。また、これらの成分の好ましい割合は、液状急結剤全体の 1～10 質量% であり、より好ましくは 4～8 質量% である。

【0024】

さらに、本発明の液状急結剤は、溶液安定性を高める目的でアルカノールアミン、アルキレンジアミンおよびアルキレントリアミンを 1 種以上組み合わせて用いることができる。これらの成分として、好ましくは、エチレンジアミン、エチレントリアミン、ジエタノールアミンまたはトリエタノールアミンであり、特に好ましくはジエタノールアミンである。それらの成分は、好ましくは液状急結剤全体の 0.1～10 質量% の割合で、より好ましくは 0.1～8 質量% で配合することができる。

【0025】

本発明の液状急結剤は、上記に説明した成分を任意の順序で混合し、および攪拌することにより簡便に調製することができ、最終的には、pH が 2～8 で 40～70 質量% の水を含有する。

【0026】

また、本発明の液状急結剤の適した使用は、慣用の乾式又は湿式吹付け工法に適用するモルタル又はコンクリートなどのセメント組成物に、本発明の液状急結剤を添加するものである。使用に際して、本発明の液状急結剤は、用途等によって異なるが、一般的にセメント組成物中のセメント質量に対して 5～12 質量% で添加することができる。

【0027】

本発明は、前記液状急結剤を輸送管、散水ノズルまたは吹付けノズル内で、モルタル又はコンクリートなどのセメント組成物に急結剤供給装置を用いて直接混合物に添加するか、または配合水に添加するようにした乾式又は湿式吹付け工法である。

【0028】

さらに、本発明は、ポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤及び／又は凝結遅延剤を添加した吹付け工法に適用するベースモルタル又はコンクリートに、前記液状急結剤を【0027】の方法で添加する吹付け工法である。

本発明におけるポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤としては、汎用的に使用されている市販のものが使用できる。市販のポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤としては、特開昭 58-38380 (ポリエチレングリコールメタクリレートとメタクリル酸との共重合体)、特開昭 62-70250 (ポリエチレングリコールメタクリレートとメタクリル酸と不飽和カルボン酸のポリアルキレンオキシドを有するアミド化合物付加物との共重合体) などのポリアルキレンオキシド基を有するポリカルボン酸系セメント減水剤、特開平 5-213644 (ポリエチレングリコールメタクリレートとメタクリル酸との共重合体)、特開平 5-238795 (不飽和結合を有するポリアルキレングリコールジエステル系

単量体とアクリル酸系単量体と不飽和結合を有するポリアルキレングリコールモノエステル系単量体から選択された共重合体)、特開平9-286645(オキシエチレン基が1~10と11~100の異なる鎖長のポリエチレングリコールメタクリレートとメタクリル酸との共重合体)、特許2541218号(ポリオキシアルキレン誘導体と無水マレイン酸との共重合体)、特開平7-215746(ポリオキシアルキレン誘導体と無水マレイン酸との共重合体)、特開平5-310458(アルケニルエーテルと無水マレイン酸との共重合体)、特開平4-74748(炭素数2~8のオレフィンとエチレン性不飽和ジカルボン酸無水物との共重合体)、特開昭62-83344(ポリアクリル酸や炭素数2~8のオレフィンとエチレン性不飽和ジカルボン酸との共重合体などとの金属コンプレックス)、特開2001-180998(ポリオキシアルキレン基を有するエチレン系不飽和カルボン酸誘導体等の特定の単量体(A)、及び(メタ)アクリル酸等の特定の単量体(B)とを共重合させて得られた共重合体混合物を含有し、前記モル比(A)/(B)が反応途中において少なくとも1回変化されているコンクリート混和剤)、特公平6-99169(ポリ(酸性基置換アルキル基および/または酸性基置換アシル基)ポリエチレンイミンおよびポリ(酸性基置換アルキル基およびカルバモイルアルキル基)ポリエチレンイミンよりなるポリエチレンイミン化合物)、特開平8-283350(オキシアルキレングリコールアルケニルエーテルおよび不飽和ジカルボン酸誘導体およびビニル系のポリアルキレングリコール化合物、ポリシロキサン化合物またはエステル化合物)、特開2000-351820(不飽和モノカルボン酸誘導体またはジカルボン酸誘導体およびオキシアルキレングリコール-アルケニルエーテルの基をベースとするコポリマーを含有)を含有するものを例示することができる。

【0029】

また、本発明における凝結遅延剤としては、アミノトリ(メチレンホスホン酸)、アミノトリ(メチレンホスホン酸)5ナトリウム塩、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸4ナトリウム塩、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)カルシウム/ナトリウム塩、ヘキサメチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ヘキサメチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)カリウム塩、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)及びジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)ナトリウム塩からなる群から選ばれたホスホン酸誘導体、並びにサリチル酸、クエン酸、乳酸、グルコン酸、酒石酸、ムコン酸及びグルコヘプタン酸から選択されたヒドロキシカルボン酸及びそれらの塩類を含有するものを例示することができる。好ましい凝結遅延剤としては、ホスホン酸誘導体とクエン酸及び/又はグルコン酸及びそれらの塩類を含有するものを例示することができる。

【実施例】

【0030】

以下、実験例1~4に基づき本発明を詳細に説明する。実験に使用した材料、モルタルの配合及び測定方法を下記に示す。

1. 使用材料及びモルタルの配合

- セメント: 太平洋社製普通ポルトランドセメント 全アルカリ: 0.58%
- 細骨材: 大井川水系陸砂
- 反応性骨材
- 高性能AE減水剤: NT-1000((株)エヌエムビー製)
- 凝結遅延剤: デルボクリート((株)エヌエムビー製)
- 従来品1: 表2参照 セメント質量に対して10重量%使用
- 従来品2: アルミン酸カリウム セメント質量に対して10重量%使用
- 発明品1~9: セメント質量に対して10重量%使用
- モルタルの配合: 水セメント比(W/C)=40%、砂セメント比(S/C)=2.1
- 測定方法
- 始発時間: プロクター貫入抵抗値が3.5N/mm²に達するまでの時間

圧縮強度: JIS R 5201による

長さ変化率: JIS A 1804による

【0031】

(実験例1)

液状急結剤のA/Sの比率を0.35~1.27に変化させた場合のモルタル試験の結果を表1及び図1に示す。表1及び図1から明らかなように、液状急結剤のA/Sが0.35~1.27の範囲内の場合、材齢3、24時間において良好な初期強度を発現した。

【0032】

【表1】

急結剤 種類	A/S	Al ₂ O ₃	SO ₄ ²⁻	圧縮強度(N/mm ²)	
				3時間	24時間
発明品1	0.35	8.50	22.9	1.05	15.4
発明品2	0.44	9.03	19.5	1.43	15.8
発明品3	0.48	9.25	18.3	1.55	13.8
発明品4	0.50	9.4	17.8	1.65	13.5
発明品5	0.54	9.6	16.8	1.71	13.0
発明品6	0.69	10.3	14.1	1.35	8.94
発明品7	0.93	11.8	12.0	1.18	6.25
発明品8	1.27	12.8	9.58	0.93	5.78

【0033】

(実験例2)

低温時における溶液安定性試験を、表2に示す従来品1と発明品9とを用いて比較した。液状急結剤を-5, 5, 10, 20, 30, 40℃の各温度環境下で3ヶ月間貯蔵した試験結果を表3に示す。発明品9は、長期低温下においても結晶の析出がなく良好な溶液安定性を示した。

【0034】

【表2】

成分	従来品1 (質量%)	発明品9 (質量%)
Al ₂ (SO ₄) ₃	18	25
Al(OH) ₃	5	2
HF	2	2
(COOH) ₂	5	5
DEA	2	2
Na ₂ SO ₄	10	-
Li ₂ CO ₃	-	5

【0035】

【表 3】

急結剤の 種類	環境温度					
	-5℃	5℃	10℃	20℃	30℃	40℃
従来品 1	×	×	○	○	○	○
発明品	○	○	○	○	○	○

評価方法：○：良好、×：結晶析出

【0036】

(実験例 3)

表 2 に示す従来品 1 と発明品 9 とを用いて、始発時間及び圧縮強度の発現性をモルタル試験で比較した。表 4 に示すモルタル試験結果から明らかなように、発明品 9 は、従来品 1 より始発時間が早く、初期の強度発現性も良好であった。また、発明品 9 と凝結遅延剤を併用した場合、さらに始発時間が早く、初期の強度発現性も良好であった。

【0037】

【表 4】

急結剤 種類	始発時間 (分-秒)	圧 縮 強 度 (N/mm ²)			
		6時間	24時間	7日	28日
従来品 1	9-00	4.68	18.8	52.5	63.1
発明品 9	4-00	4.62	18.5	52.4	64.1
発明品 9+凝結遅延剤	3-00	4.88	19.2	53.3	63.8

【0038】

(実験例 4)

表 2 に示す従来品 2 を使用し、JIS A 1804 コンクリート生産工程管理用試験方法—骨材のアルカリシリカ反応性試験方法（迅速法）に準じて試験を行った。なお、モルタルに含有される合計の当価 Na_2O 量が 0.8%、1.0% となるように、 NaOH 水溶液を使用して調整した。表 5 に示すように、発明品 9 は、アルカリ骨材反応の抑制効果が認められた。

【0039】

【表 5】

急結剤 の種類	長さ変化率(%)	
	セメントより当価 Na_2O 量=0.8%	セメントより当価 Na_2O 量=1.0%
従来品 2	0.25	0.36
発明品 9	0.03	0.05

【0040】

(実験例5)

表6に示すコンクリート配合、表7に示す急結剤を使用し、吹付けコンクリートの付着厚付け性試験を行った。トンネルの天端に対し、コンクリート吹付けを剥落するまで行い、吹付けられたコンクリートの平均厚さを測定した。表7に示すように、HFを含有することにより、吹付けコンクリートの付着厚付け性の効果が認められた。

【表6】

W/C	s/a	単位量(kg/m ³)			
		W	C	S	G
42.2	60	190	450	991	678

【表7】

急結剤の 種類	HF 質量(%)	天端部(厚付け性)
		平均吹付け厚さ(cm)
急結剤1	0	23
急結剤2	2	35
急結剤3	4	37

【産業上の利用可能性】

【0041】

本発明によれば、急結性に優れ、かつ、低温時の貯蔵安定性及びアルカリ骨材反応の抑制作用に優れた液状急結剤が提供される。

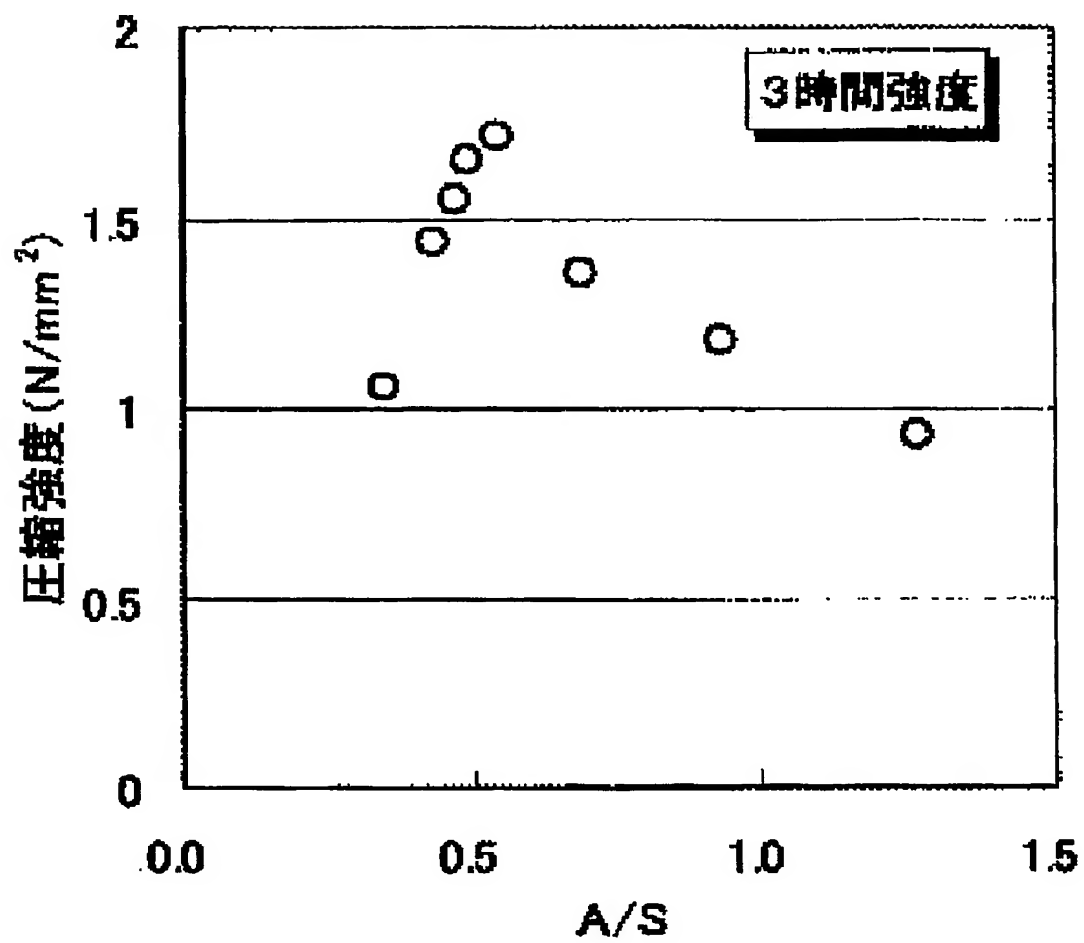
【図面の簡単な説明】

【0042】

【図1】 A/Sの比率を変化させたときの初期強度を示す図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 急結性に優れ、かつ、低温時の貯蔵安定性及びアルカリ骨材反応の抑制作用に優れた液状急結剤を提供する。

【解決手段】 硫酸アルミニウムとフッ化水素酸との反応で得られるフッ化物含有水溶性アルミニウム塩、水酸化アルミニウム、および水酸化リチウム、炭酸リチウム、硫酸リチウムからなる群から選択される 1 種または 2 種以上のリチウム塩を配合してなる、液状急結剤。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 2 8 7 7 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [3 9 8 0 1 2 7 8 6]

1. 変更年月日 1 9 9 7 年 1 1 月 7 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区六本木 3 丁目 1 6 番 2 6 号

氏 名 株式会社エヌエムビー

特願 2 0 0 3 - 3 2 8 7 7 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [5 0 3 3 4 3 3 3 6]

1. 変更年月日 2 0 0 3 年 9 月 1 9 日

[変更理由] 新規登録

住 所 ドイツ連邦共和国 デー ー 8 3 3 0 8 トロストベルク、ドク
トルーアルペルトーフランクーシュトラーク 3 2

氏 名 コンストラクション リサーチ アンド テクノロジー ゲー
エムペーハー

PATENT APPLICATION

2144NM

September 19, 2003

To: Commissioner of the Patent Office

International Classification: C04B 22/14

C04B 22/12

Inventor:

Address: Honeretshof 6, CH-8962, Bergdietikon, Switzerland

Name: Terje Angelskaar

Inventor:

Address: c/o, chuo-kenkyusho, NMB Ltd., 2722, Hagizono,

Chigasaki-shi, Kanagawa-ken

Name: Raita Iwata

Applicant for Patent:

Code number for Applicant: 398012786

Name: NMB Ltd.

Applicant for Patent:

Address: Dr.-Albert-Frank Str. 32, D-83308 Trostberg,

Germany

Name: Construction Research & Technology GmbH

Agent:

Code Number for Agent: 100102842

Name: Kiyoshi KUZUWA: patent attorney

Indication of charge:

Prepayment Record Number: 058997

Amount of Payment: 21000

List of the annexed Documents:

Claims 1

Specification 1

Drawing 1

Abstract 1

Proof: needed

[Claims for the Patent]

[Claim 1]

A liquid accelerator composed of a fluoride-containing aqueous aluminum salt, which is obtained through the reaction of aluminum sulfate and hydrofluoric acid, aluminum hydroxide, and one or more kinds of lithium salts selected from the group consisting of lithium hydroxides, lithium carbonates, and lithium sulfates.

[Claim 2]

The liquid accelerator according to Claim 1, wherein total alkali is less than 1 %.

[Claim 3]

The liquid accelerator according to claim 1 or 2, characterized in that 15 to 35 % by mass of aluminum sulfate, 1 to 5 % by mass of hydrofluoric acid, less than 15 % by mass of aluminum hydroxide, and 3 to 25 % by mass of one or more kinds of lithium salts selected from the group consisting lithium hydroxides, lithium carbonates, and lithium sulfates are used for the total amount of the liquid accelerator.

[Claim 4]

The liquid accelerator according to any of claims 1 to 3, wherein the ratio A/S of the number of moles of Al_2O_3 (A) to the number of moles of SO_3 (S) in the liquid accelerator is 0.35 to 1.0.

[Claim 5]

The liquid accelerator according to any of claims 1 to 4, wherein the source of SO_3 is one or more kinds of sulfuric compounds selected from the group consisting of sulfuric acids, aluminum sulfates, lithium sulfates, sodium sulfates, and potassium sulfates.

[Claim 6]

The liquid accelerator according to any of claims 1 to 5, wherein one or more members selected from the group consisting of C_1 to C_{10} organic monocarboxylic and dicarboxylic acids and the metallic salts thereof are contained.

[Claim 7]

The liquid accelerator according to any of claims 1 to 6, wherein one or more members selected from the group consisting of alkanolamine, alkylene diamine, and triamine are contained.

[Claim 8]

The use of the liquid accelerator according to any of claims 1 to 7 for sprayed mortar or concrete applied to a dry or wet spraying process.

[Claim 9]

A process of dry or wet spraying wherein the liquid accelerator according to any of claims 1 to 7 is added to a cement composition such as mortar or concrete in a transport pipe, a watering nozzle, or a spray nozzle either directly to the mixture by means of an accelerator feed device, or to the water content.

[Claim 10]

A process of dry or wet spraying characterized in that the liquid accelerator according to any of claims 1 to 7 is added to base mortar or concrete which is added with a high-range AE water-reducing agent and/or a retarder of polycarbonic acid base and which is applied to the spraying process.

[Claim 11]

A liquid accelerator composed of a fluoride-containing aqueous aluminum salt, which is obtained through the reaction of aluminum sulfate and hydrofluoric acid, aluminum hydroxide, and one or more kinds of lithium salts selected from the group consisting of lithium hydroxides, lithium carbonates and lithium sulfates, and wherein the ratio A/S of the number of moles of Al_2O_3 (A) to the number of moles of SO_3 (S) in the liquid accelerator is 0.35 to 1.0.

[Claim 12]

The liquid accelerator according to Claim 11, wherein total alkali is less than 1 %.

[Claim 13]

The liquid accelerator according to claim 11 or 12, characterized in that 15 to 35 % by mass of aluminum sulfate, 1 to 5 % by mass of hydrofluoric acid, less than 15 % by mass of aluminum hydroxide, and 3 to 25 % by mass of one or more kinds of lithium salts selected from the group consisting lithium hydroxides, lithium carbonates, and lithium sulfates are used for the total amount of the liquid accelerator.

[Claim 14]

The liquid accelerator according to any of claims 11 to 13, wherein the source of SO_3 is one or more kinds of sulfuric compounds selected from the group consisting of sulfuric acids, aluminum sulfates, lithium sulfates, sodium sulfates, and potassium sulfates.
[Claim 15]

The liquid accelerator according to any of claims 11 to 14, wherein one or more members selected from the group consisting of C_1 to C_{10} organic monocarboxylic and dicarboxylic acids and the metallic salts thereof are contained.
[Claim 16]

The liquid accelerator according to any of claims 11 to 15, wherein one or more members selected from the group consisting of alkanolamine, alkylene diamine, and triamine are contained.
[Claim 17]

The use of the liquid accelerator according to any of claims 11 to 16 for sprayed mortar or concrete applied to a dry or wet spraying process.
[Claim 18]

A process of dry or wet spraying wherein the liquid accelerator according to any of claims 11 to 16 is added to a cement composition such as mortar or concrete in a transport pipe, a watering nozzle, or a spray nozzle either directly to the mixture by means of an accelerator feed device, or to the water content.
[Claim 19]

A process of dry or wet spraying characterized in that the liquid accelerator according to any of claims 11 to 16 is added to base mortar or concrete which is added with a high-range AE water-reducing agent and/or a retarder of polycarbonic acid base and which is applied to the spraying process.

[Title of the Document] Specification
[Title of the Invention] Liquid accelerator
[Technical Field]
[0001]

The present invention relates to a liquid accelerator. Specifically, the present invention relates to a liquid accelerator which excels in accelerating effect and also excels in storage stability at lower temperatures and inhibitory effect of the alkali-aggregate reaction.

[Background Arts]
[0002]

Conventionally, to prevent the collapses of exposed terrain surfaces such as a face of slope and a tunnel excavation, there have been used spraying processes which spray an accelerated mortar or concrete on the spray surface, in which process an accelerator is added to cement composition such as mortar or concrete. Generally, as the accelerator, alkali metal salts (sodium and potassium) of aluminate, silicic acid, carbonic acid, etc. have been widely used. Since these compounds have strong alkalinity, they have adverse effects on the environment and the human body in spraying operation; for example, they may attack the skin and cause eye inflammation or corneal corrosion thereby impairing visual acuity.

[0003]

Moreover, alkaline accelerators, which contains alkali metals such as sodium or potassium, may pose a risk of inducing alkali-aggregate reaction with the aggregates in concrete and, therefore, are not preferable in the viewpoint of durability of the concrete.

Moreover, sprayed concrete generally includes a large quantity of cement per unit area, and therefore a large quantity of alkali (sodium and potassium) is also induced from the cement. Further, since the ratio of fine aggregates is also large, there was a high probability of causing alkali-aggregate reaction. Thus, when a reactive aggregate was used for sprayed concrete, there was a high risk of causing cracks in the concrete after cure thereby impairing the durability. As the countermeasure of this, attempts have been

made to use aggregates which would not contribute to alkali-aggregate reaction or to use low alkali type cement; however, it was difficult to fully prevent the problem.

[0004]

Under these current circumstances, acidic liquid accelerators composed of aluminum sulfate, aluminum hydroxide, and the fluorides of aluminum have been proposed.

For example, a concrete accelerator consisting of aluminum fluoride, acidic or basic solution of aluminum containing aqueous hydrofluoric acid solution of aluminum, lithium silicate, and lithium aluminate has been proposed (see, for example, patent document 1). Moreover, an accelerator which consists of nitrate, sulfate, glycolate, lactate, etc. of aluminum, a compound forming agent, and a corrosion inhibitor and which contains no alkalis and chlorides has been proposed (see, for example, patent document 2).

Furthermore, an accelerator that contains aluminum salts, which contains aqueous fluorides, and sulfates, and that does not contain alkali metals and chlorides has been proposed (see, for example, document 3). Furthermore, a liquid accelerator containing aluminum, sulfur, sodium, and fluorine has been proposed (see, for example, patent document 4). There has been further proposed an accelerator that consists of a fluoride-containing aqueous aluminum salt, which is obtained through the reaction between the aluminum hydroxides or aluminum oxides and hydrofluoric acid, and a sulfate-containing aqueous aluminum salt such as aluminum sulfate and basic aluminum sulfate, and that does not contain alkali metals and chlorides (see, for example, patent document 5).

[0005]

However, the above described technologies have not provided a liquid accelerator having a sufficient accelerating effect. The present inventors has focused attention on the effects of alkali metals for improving the initial strength development of concrete, and proposed, in Japanese Patent Application No. 2003-62114, a liquid accelerator that contains aluminum sulfate, alkanolamine, alkylene diamine, hydrofluoric acid, and 1 to 8.5% by total alkali of alkali metal salts such as sodium hydroxide, potassium hydroxide, sodium

carbonate, potassium carbonate, sodium sulfate, potassium sulfate. However, although this liquid accelerator excelled in accelerating effect and initial strength development, it had a problem in solution stability at low temperatures.

[Patent document 1] Japanese Patent Laid-Open No. 2001-130935.

[Patent document 2] Japanese Patent Laid-Open No. 2001-180994.

[Patent document 3] Japanese Patent Laid-Open No. 2002-29801.

[Patent document 4] Japanese Patent Laid-Open No. 2002-47048.

[Patent document 5] Japanese Patent Laid-Open No. 2002-80250.

[Disclosure of the Invention]

[Problem to be Solved by the Invention]

[0006]

Accordingly, it is the object of the present invention to provide a liquid accelerator which excels in accelerating effect, and which also excels in storage stability at low temperatures and in inhibitory effect of alkali-aggregate reaction.

[0007]

[Means for Solving the Problem]

The present inventors have eagerly studied to solve the above describe problems eventually finding that all those problems may be solved by using specific lithium salts, and have finally completed the invention.

Thus, the present invention relates to a liquid accelerator composed of a fluoride-containing aqueous aluminum salt, which is obtained through the reaction between aluminum sulfate and hydrofluoric acid, aluminum hydroxide, and one or more kinds of lithium salts selected from the group consisting of lithium hydroxides, lithium carbonates, and lithium sulfates.

The present invention also relates to the above described liquid accelerator in which total alkali content is less than 1 %.

[0008]

Furthermore, the present invention relates to the above described liquid accelerator characterized in that 15 to 35 % by mass of aluminum sulfate, 1 to 5 % by mass of hydrofluoric acid, less than 15 % by mass of aluminum hydroxide, and 3 to 25 % by mass of one or more kinds of lithium salts selected from the group consisting

BEST AVAILABLE COPY

of lithium hydroxides, lithium carbonates, and lithium sulfates are used for the total amount of the liquid accelerator.

[0009]

The present invention further relates to the above described liquid accelerator wherein the ratio A/S of the number of moles of Al_2O_3 (A) to the number of moles of SO_3 (S) in the liquid accelerator is 0.35 to 1.0.

The present invention further relates to the above described liquid accelerator wherein the source of SO_3 is one or more kinds of sulfuric compounds selected from the group consisting of sulfuric acids, aluminum sulfates, lithium sulfates, sodium sulfates, and potassium sulfates.

[0010]

The present invention further relates to the above described liquid accelerator wherein one or more members selected from the group consisting of C_1 to C_{10} organic monocarboxylic and dicarboxylic acids and the metallic salts thereof are contained.

The present invention further relates to the above described liquid accelerator wherein one or more members selected from the group consisting of alkanolamine, alkylene diamine, and triamine are contained.

[0011]

The present invention further relates to the use of the above described liquid accelerator for sprayed mortar or concrete applied to a dry or wet spraying process.

[0012]

The present invention further relates to a process of dry or wet spraying wherein the above described liquid accelerator is added to a cement composition such as mortar or concrete in a transport pipe, a watering nozzle, or a spray nozzle either directly to the mixture by means of an accelerator feed device, or to the water content.

[0013]

The present invention further relates to a process of dry or wet spraying characterized in that the above described liquid accelerator is added to base mortar or concrete which is added with a high-range AE water-reducing agent and/or a retarder of polycarbonic

acid base and which is applied to the spraying process.

[Advantages of the Invention]

[0014]

The liquid accelerator of the present invention enables to reduce the total alkali of the accelerator by using specific lithium salts and eliminates crystalline precipitation at low temperatures thereby providing excellent storage stability at low temperatures.

By enabling the reduction of the total alkali as describe above, the invention reduces the effect on the environment and human body during spraying operation and the like, and provides the inhibitory effect on the alkali-aggregate reaction.

[0015]

Since the accelerator of the present invention utilizes a fluoride-containing aqueous aluminum salt containing hydrofluoric acid, the accelerator provides a good spraying workability without raising the initial accelerating effect too high, thereby making it possible to prevent the exfoliation of concrete during concrete spraying and enable a thick deposit of concrete.

Moreover, since the above described fluoride-containing aqueous aluminum salt is obtained by adding hydrofluoric acid to aluminum sulfate, the manufacturing of the accelerator poses low risk and safer than conventional ones.

[The Best Mode for Carrying out the Invention]

[0016]

Hereinafter, the present invention will be described in more detail.

The present invention is a liquid accelerator composed of a fluoride-containing aqueous aluminum salt, which is obtained through the reaction between aluminum sulfate and hydrofluoric acid, aluminum hydroxide, and one or more lithium salts selected from the group consisting of lithium hydroxides, lithium carbonates, and lithium sulfates, with the total alkali being less than 1 %, and preferably not more than 0.5%. The term "total alkali (%)" in the present invention is expressed by the equation: $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = \text{sodium oxide (Na}_2\text{O)} + 0.658 \text{ potassium oxide (K}_2\text{O)}$. When the total alkali in the liquid accelerator exceeds 1%, the stability at low temperatures degrades

resulting in crystal precipitation, which is not preferable, and also the alkali-aggregate reaction will be negatively affected.

[0017]

The aluminum sulfate to be used in the present invention may be aluminum sulfate which is generally used as accelerating agent, and it may be either fully or partly hydrated. A typical grade is 17% aluminum sulfate ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14.3\text{H}_2\text{O}$) (the name is after the content of aluminum oxides) and, when using a different grade, a proper quantity may be calculated based on this grade. Also, it is preferably composed that the content of aluminum sulfate is, as the amount of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 15 to 35 % by mass of the total liquid accelerator.

[0018]

The hydrofluoric acid to be used in the present invention is generally used as a HF aqueous solution of about 40 to 55 % by mass. And the proportion of hydrofluoric acid (as HF) subjected to the reaction with aluminum sulfate is preferably 1 to 5 % by mass of the total liquid accelerator.

[0019]

The present invention utilizes a fluoride-containing aqueous aluminum salt which is obtained by the reaction between aluminum sulfate and hydrofluoric acid; it is preferable that aluminum sulfate of 15 to 35 % by mass is reacted with hydrofluoric acid of 1 to 5 % by mass, which would provide a good solution stability at low temperatures for a long term.

Since the above described fluoride-containing aqueous aluminum salt is obtained by adding hydrofluoric acid to aluminum sulfate unlike a conventional manner in which aluminum compounds are added to hydrofluoric solution, its manufacturing poses low risk and is safer.

[0020]

The aluminum hydroxide to be used in the present invention may be amorphous aluminum oxide which is commonly used as accelerating agent, and which is preferably contained up to 15 % by mass of the liquid accelerator. It is also possible to use inexpensive crystalline aluminum hydroxides; however, those have a low solubility thereby leading to a decline of solution stability at low temperatures,

and therefore can not provide the same level performance as that of the amorphous type.

[0021]

The lithium salt to be used in the present invention may be any of lithium hydroxide, lithium carbonate, and lithium sulfate, or may be combinations of one or more of them. The preferable proportion of the lithium salt is 3 to 25 % by mass of the total liquid accelerator.

The content of the lithium ion in the liquid accelerator is preferably such that the molar ratio Li/Na is not less than 0.6 for the Na_2O equivalent introduced from the mortar or concrete to inhibit alkali-aggregate reaction. Moreover, in the practical use of the liquid accelerator, the content of the lithium ion in the liquid accelerator is preferably in the range of 0.01 to 1.0 % by the mass of the cement in the mortar or concrete.

[0022]

The liquid accelerator of the present invention has a ratio A/S: the number of moles of Al_2O_3 (A) to the number of moles of SO_3 (S), of 0.35 to 1.0. The range is preferably 0.35 to 0.55, and when A/S is within this range, the liquid accelerator exerts an excellent initial strength development. Moreover, the liquid accelerator of the present invention may utilize sulfuric compounds such as sulfuric acid, aluminum sulfate, lithium sulfate, sodium sulfate, and potassium sulfate as the source of SO_3 for controlling A/S. In the case of sodium sulfate and potassium sulfate, they may be used by an amount that total alkali is less than 1 %. The preferable proportion of the sulfuric compounds is 5 to 35 % by mass of the total liquid accelerator.

[0023]

The liquid accelerator of the present invention may contain C_1 to C_{10} organic mono- and di-carboxylic acids and one or more metal salts thereof for the purpose of improving the initial strength of concrete. The C_1 to C_{10} organic mono- and di-carboxylic acids and metal salts thereof may be preferably formic acid, oxalic acid, and glycol acid as well as the metal salts thereof, and other acids such as acetic acid, propionic acid, succinic acid, citric acid and tartaric

acid may also be used. Moreover, the proportions of these components are preferably 1 to 10 % by mass, and more preferably 4 to 8 % by mass of the total liquid accelerator

[0024]

Furthermore, to improve the solution stability, the liquid accelerator of the present invention may be combinations of one or more members of alkanolamine, alkylene diamine, and alkylene triamine. The components of these are preferably ethylene diamine, ethylene triamine, diethanolamine or triethanolamine, and more preferably diethanolamine. These components are in the proportion of preferably 0.1 to 10 % by mass, and more preferably 0.1 to 8 % by mass of the total liquid accelerator.

[0025]

The liquid accelerator of the present invention can be prepared in a simple manner by mixing the above explained components in any order and stirring the mixture, final mixture having a pH of 2 to 8 and containing water of 40 to 70 % by mass.

[0026]

The suitable use of the liquid accelerator of the present invention is to add the liquid accelerator of the present invention into a cement composition such as mortar or concrete applied to conventional dry or wet spraying process. In using it, the liquid accelerator of the present invention may be added by the amount of 5 to 12 % by mass with respect to the mass of the cement in the cement composition, although this will vary depending on the applications.

[0027]

The present invention is a process of dry or wet spraying wherein the above described liquid accelerator is added to a cement composition such as mortar or concrete in a transfer pipe, watering nozzle, or a spraying nozzle either directly to the mixture by means of an accelerator feed device, or to the water content.

[0028]

Moreover, the present invention is a process of spraying wherein the liquid accelerator is added by a method shown in [0027] to a base mortar or concrete which is added with high-range AE water-reducing agent and/or a retarder of polycarboxylic acid base

and which is applied to the spraying process.

The high-range AE water-reducing agent of polycarboxylic acid base of the present invention may be any commercially available one for general purpose uses. Commercially available high-range AE water-reducing agents of polycarboxylic acid base includes: polycarboxylic acid base cement water-reducing agent having polyalkyleneoxide group such as JP,A,58-38380 (copolymer of polyethylene glycol methacrylate and methacrylic acid), JP,A,62-70250 (copolymer of polyethylene glycol methacrylate, methacrylic acid, and amide compound adduct having polyalkyleneoxide of unsaturated carboxylic acid); and ones containing JP,A,05-213644 (copolymer of polyethylene glycol methacrylate and methacrylic acid), JP,A,05-238795 (copolymer selected from polyalkylene glycol diester base monomers having unsaturated bonds, acrylic acid base monomers and polyalkylene glycol monoester monomers having unsaturated bond) JP,A,09-286645 (copolymer of polyethylene glycol methacrylate, of which oxyethylene group has different chain lengths of 1 to 10 and 11 to 100, and methacrylic acid), Japanese Patent No.2541218 (copolymer of polyoxyalkylene derivatives and maleic anhydride) JP,A,07-215746 (copolymer of polyoxyalkylene derivatives and maleic anhydride), JP,A,05-310458 (copolymer of alkenyl ether and maleic anhydride), JP,A,04-74748 (copolymer of olefins of carbon number 2 to 8 and ethylene-base unsaturated dicarboxylic anhydride), JP,A,62-83344 (metallic complex with polyacrylic acid or copolymers of olefins of carbon number 2 to 8 and ethylene-base unsaturated dicarboxylic acid etc.), JP,A,2001-180998 (concrete admixture which contains copolymer mixture which is obtained by copolymerizing a specific monomer (A) such as ethylene-base unsaturated carboxylic derivatives having polyoxyalkylene group, and another specific monomer (B) such as (metha) acrylic acid, and in which the molar ratio (A) / (B) is changed at least once during the reaction), JP,B,06-99169 (polyethylene-imine compound consisting of poly(acidic group substituted alkyl group and/or acidic group substituted acyl group)polyethylene-imine and poly(acidic group substituted alkyl group and carbamoyl alkyl

group)polyethylene-imine), JP,A,08-283350
(oxyalkyleneglycol-alkenyl ether and unsaturated dicarboxylic acid
derivatives and vinyl-base polyalkyleneglycol compounds,
polysiloxane compounds or ester compounds), JP,A,2000-351820
(copolymer based on unsaturated monocarboxylic derivatives or
dicarboxylic derivatives and oxyalkylneneglycol-alkenyl ether
group).

[0029]

The retarder in the present invention may be exemplified by
phosphonic acid derivatives selected from the group consisting of
aminotri(methylenephosphonic acid), aminotri(methylenephosphonic
acid) 5 sodium salt, 1-hydroxyethyldene-1,1-diphosphonic acid,
1-hydroxyethyldene-1,1-diphosphonic acid 4 sodium salt,
ethylenediaminetetra(methylenephosphonic acid),
ethylenediaminetetra(methylenephosphonic acid) calcium/sodium salt,
hexamethylene-diaminetetra(methylenephosphonic acid),
hexamethylene-diaminetetra(methylenephosphonic acid) potassium
salt, diethylenetriaminepenta(methylenephosphonic acid), and
diethylenetriaminepenta(methylenephosphonic acid) sodium salt; and
hydroxycarbonic acid and the salts thereof selected from salicylic
acid, citric acid, lactic acid, gluconic acid, tartaric acid, muconic
acid, and glucoheptanoic acid. Preferable retarder may be exemplified
by ones containing phosphonic acid derivatives and citric acid and/or
gluconic acid, and the salts thereof.

[Examples]

[0030]

Hereinafter, the present invention will be explained in detail
referring to experimental examples 1 to 4. The materials, and the
composition and measurement method of the mortar used for the
experiments are shown below.

1. Materials used and mortar composition

#Cement: Ordinary portland cement manufactured by TAIHEIYO
CEMENT Co. total alkali: 0.58%

#Fine aggregate: OI River System pit sand

Reactive aggregate

#High-range AE water-reducing agent: Nt-1000 (Manufactured by

NMB Co., Ltd.)

#Retarder: DELVOCRETE (Manufactured by NMB Co., Ltd.)

#Conventional sample 1: See Table 2, 10 % by weight for the cement mass

#Conventional sample 2: Potassium aluminate, 10% by weight for the cement mass.

#Invention samples 1 to 9: 10 % by weight for the cement mass.

#Mortar composition: water/cement ratio (W/C) = 40 %, sand/cement ratio (S/C) = 2.1

#Measurement method

Starting time: Time needed for the Proctor penetration resistance value to reach 3.5 N/mm²

Compressive strength: In accordance with JIS R 5201

Change rate of length: In accordance with JIS A 1804

[0031]

(Experimental example 1)

The results of the mortar test are shown in Table 1 and Figure 1 for the cases in which the A/S ratio of the liquid accelerator is varied from 0.35 to 1.27. As seen in Table 1 and Figure 1, when the A/S of the liquid accelerator is within the range of 0.35 to 1.27, a sufficient initial strength was developed at the ages of 3 and 24 hours.

[0032]

[Table 1]

Accelerator type	A/S	Al ₂ O ₃	SO ₄ ²⁻	Compressive strength (N/mm ²)	
				3 hours	24 hours
Invention sample1	0.35	8.50	22.9	1.05	15.4
Invention sample2	0.44	9.03	19.5	1.43	15.8
Invention sample3	0.48	9.25	18.3	1.55	13.8
Invention sample4	0.50	9.4	17.8	1.65	13.5
Invention sample5	0.54	9.6	16.8	1.71	13.0
Invention sample6	0.69	10.3	14.1	1.35	8.94
Invention sample7	0.93	11.8	12.0	1.18	6.25
Invention sample8	1.27	12.8	9.58	0.93	5.78

[0033]

(Experimental example 2)

The solution stability at low temperatures were compared using the conventional sample 1 and the invention sample 9 shown in Table 2. Table 3 shows the result of the tests in which the liquid accelerators were stored at temperatures of -5, 5, 10, 20, 30, 40 degrees C. for three months. The invention sample 9 showed a good solution stability without crystal precipitation even at low temperatures for a long period.

[0034]

[Table 2]

Component	Component sample 1 (% by mass)	Invention sample 9 (% by weight)
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	18	25
$\text{Al}(\text{OH})_3$	5	2
HF	2	2
$(\text{COOH})_2$	5	5
DEA	2	2
Na_2SO_4	10	-
Li_2CO_3	-	5

[0035]

[Table 3]

Accelerator type	Ambient temperature					
	-5°C	5°C	10°C	20°C	30°C	40°C
Conventional sample1	×	×	○	○	○	○
Invention sample	○	○	○	○	○	○

Evaluation method: 'circle' indicates 'good', 'x' indicates 'crystal precipitation'

[0036]

(Experimental example 3)

Using the conventional sample 1 and the invention sample 9 shown in Table 2, the starting time and the development of the compressive strength were compared by the mortar test. As seen from the mortar

test results shown in Table 4, the invention sample 9 showed an earlier starting time than the conventional sample 1 and also showed a good initial strength development characteristics. Further, when the invention sample 9 and the retarder were used together, the starting time was earlier and also the initial strength development was good.

[0037]

[Table 4]

Accelerator type	Starting time (minute-second)	Compressive strength (N/mm ²)			
		6 hours	24 hours	7 days	28 days
Conventional sample 1	9-00	4.68	18.8	52.5	63.1
Invention sample 9	4-00	4.62	18.5	52.4	64.1
Invention sample 9 + retarder	3-00	4.88	19.2	53.3	63.8

[0038]

(Experimental example 4)

Using the conventional sample 2 shown in Table 2, a test was conducted in accordance with JISA1804 Concrete Production Process Management Test Method: "Alkali-silica reactivity test of aggregate (Rapid determination)." The solution was adjusted by using NaOH aqueous solution so that total Na₂O equivalent quantity contained in the mortar is 0.8%, 1.0%. As shown in Table 5, the invention sample 9 showed an inhibitory effect on the alkali-aggregate reaction.

[0039]

[Table 5]

Accelerator type	Change rate of length	
	Equivalent Na ₂ O from cement = 0.8%	Equivalent Na ₂ O from cement = 1.0%
Conventional sample 2	0.25	0.36
Invention sample 9	0.03	0.05

[0040]

(Experimental example 5)

Using the concrete composition shown in Table 6, and the accelerators shown in Table 7, a thick deposit capability test of sprayed concrete was conducted. Concrete spraying was conducted on the top end of a tunnel until an exfoliation occurred and the average thickness of the sprayed concrete was measured. As shown in Table 7, by adding HF there was observed an effect of increasing the deposit thickness of sprayed concrete.

[Table 6]

W/C	s/a	Unit quantity (kg/m ³)			
		W	C	S	G
42.2	60	190	450	991	678

[Table 7]

Accelerator type	Mass of HF (%)	Top end (thick deposit capability)
		Average sprayed thickness (cm)
Accelerator 1	0	23
Accelerator 2	2	35
Accelerator 3	4	37

[Industrial Applicability]

[0041]

According to the present invention, there is provided a liquid accelerator which excels in accelerating effect and which also excels in the storage stability at low temperatures and the inhibitory effect of the alkali-aggregate reaction.

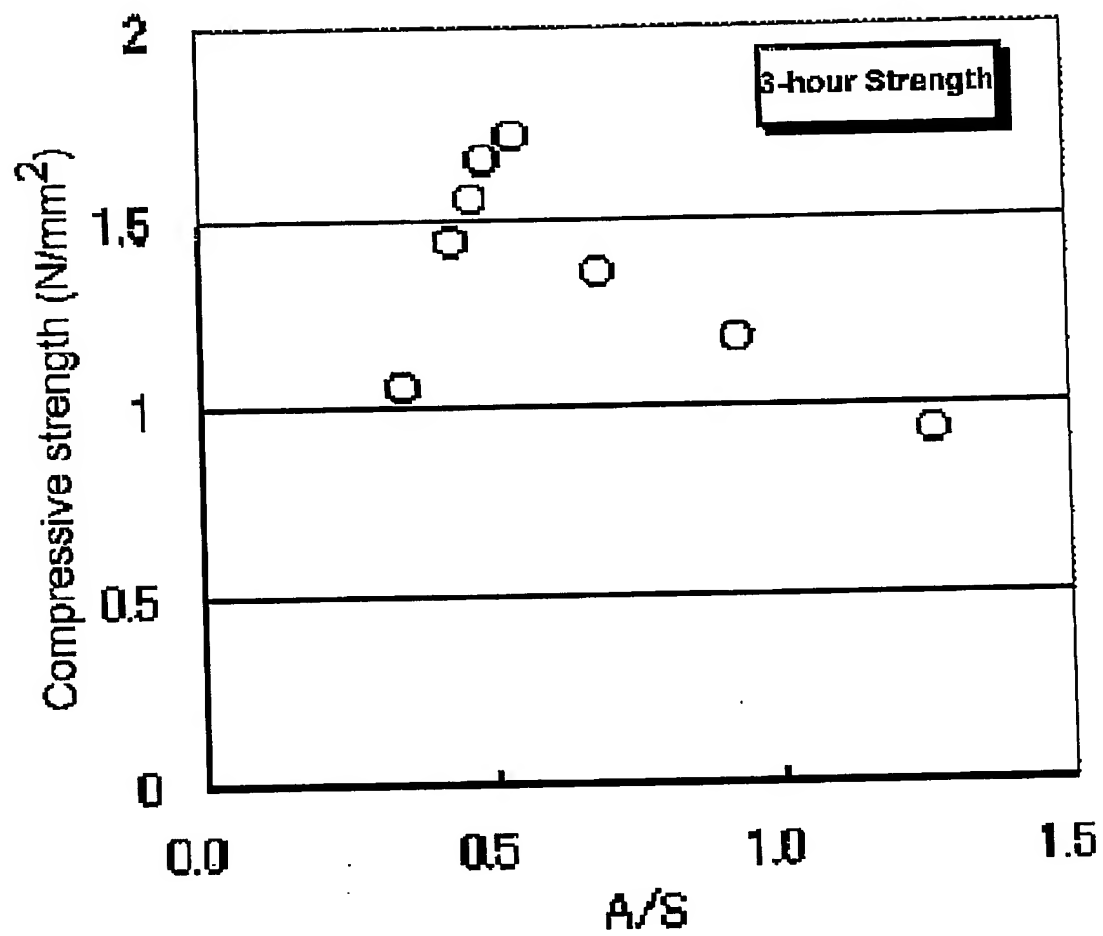
[Brief Description of Drawing]

[0042]

[Figure 1] Fig.1 shows the results of initial strength for the cases in which the A/S ratio is varied.

[Document Type] Drawing

[Figure 1]



[Document Type] Abstract

[Abstract]

[Problem]

To provide a liquid accelerator which excels in accelerating effect and which also excels in storage stability at low temperatures and inhibitory effect of alkali-aggregation reaction.

[Solution]

A liquid accelerator composed of a fluoride-containing aqueous aluminum salt which is obtained through the reaction of aluminum sulfate and hydrofluoric acid, aluminum hydroxide, and one or more kinds of lithium salts selected from the group consisting of lithium hydroxides, lithium carbonates, and lithium sulfates.

[Selected Drawing] N.A.